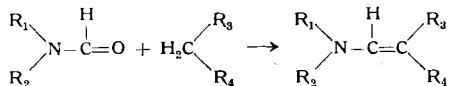


Kondensation von Säureamiden mit reaktionsfähigen Methylen-Verbindungen

Von Dr. F. EIDEN, Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Kürzlich berichteten K. Hafner und K.-H. Vöpel über die Kondensation von Dimethylformamid mit Cyclopentadien in Anwesenheit von Phosphoroxychlorid zu Dimethylamino-sulven-Derivaten¹⁾. Vor einiger Zeit fand ich, daß Formamid-Derivate mit aktiven Methylen-Verbindungen bereits durch Erhitzen der Komponenten in Acetanhydrid kondensieren. Einige der dargestellten Substanzen sind kürzlich von H. Meierwein²⁾ durch Reaktion von Orthoameisensäureester-amiden mit reaktionsfähigen Methylen-Verbindungen synthetisiert worden.



Beispiele: R₁R₂ = CH₃, R₃R₄ = CN, Fp 83 °C, UV-Spektr. λ_{max} = 280 mμ (in Methanol). — R₁R₂ = CH₃, R₃ = CN, R₄ = COOC₂H₅, Fp 80–81 °C, UV-Spektr. λ_{max} = 283 mμ (in Methanol). — R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃, R₃R₄ = CN, Fp 121–122 °C, UV-Spektr. λ_{max} = 293 mμ (in Methanol). — R₁ = CH₃CO, R₂ = H, R₃ = CN, R₄ = COOC₂H₅ (aus Formamid und Cyanessigsäure-ester), Fp 146–147 °C, UV-Spektr. λ_{max} = 280 mμ (in Methanol).

Eingegangen am 23. November 1959 [Z 859]

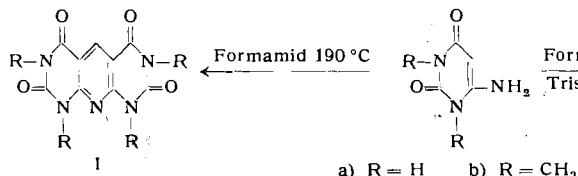
¹⁾ Diese Ztschr. 71, 672 [1959]. — ²⁾ Diese Ztschr. 71, 530 [1959].

Einfache Synthese von Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidinen

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. F. EFFENBERGER und Dipl.-Chem. R. SAUTER

Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der T.H. Stuttgart

Erhitzt man 4-Amino-uracile mit Formamid, so erhält man Tetra-oxo-octahydro-bipyrimido-pyridine (I) (unveröffentlichte Versuche). Führt man jedoch die Umsetzung bei 140 °C (20 h) aus, so gewinnt man in über 50% Ausbeute die entspr. Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidine (II). Verwendet man an Stelle von Formamid Trisformamino-methan, so verläuft die Umsetzung zu Pyrimido-[4.5-d]-pyrimidinen fast quantitativ.



Diese einfache Synthese eines bicyclischen Systems ist einer allgemeinen Anwendung zugänglich.

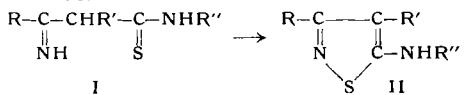
Eingegangen am 1. Dezember 1959 [Z 857]

5-Amino-isothiazole

Von Prof. Dr. J. GOERDELER und Dipl.-Chem. H. W. POHLAND

Chemisches Institut der Universität Bonn

Eine kürzlich erschienene Arbeit von A. Adams und R. Slack¹⁾ veranlaßt uns, über einige im Zusammenhang mit einer allgemeinen Untersuchung²⁾ und früheren Erfahrungen³⁾ vorgenommene Synthesen zu berichten. Wie Adams und Slack gingen wir bei unseren Synthesen von β-Imino-thioamiden (I) aus, die dehydrierend cyclisiert wurden:



Zur Dehydrierung sind Halogene, H₂O₂ und Chloramin T geeignet.

Die Thioamide I erhielten wir teils durch H₂S-Addition an die entspr. β-Imino-nitrile (I, R = CH₃, R' und R'' = H: fast farblose Nadeln, Fp 142 °C, in Übereinstimmung mit¹); R = C₆H₅, R' und R'' = H: schwach-gelbliche Plättchen, Fp 174 °C; I, R = C₆H₅, R' = CH₃, R'' = H: schwach gelbe Plättchen, Fp 172 °C), teils durch Anlagerung von Senfölen an β-Imino-buttersäureester nach den Angaben von H. Berend und P. Hesse⁴⁾.

Die neuen Isothiazole (II) zeigt Tabelle 1.

R	R'	R''	Charakteristik
C ₆ H ₅	H	H	farbl. Stäbchen, Fp 163 °C (Pikrat 170 °C, Zers., Acetyl-derivat 244 °C, β-Naphthol-azo-Derivat 192 °C)
C ₆ H ₅	CH ₃	H	farbl. Nadeln, Fp 99 °C (Pikrat 170 °C, β-Naphthol-azo-Derivat 186 °C)
CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	farbl. Nadeln, Fp 85 °C (Pikrat 159 °C)
CH ₃	COOC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	farbl. Nadeln, Fp 71 °C (Pikrat 124 °C)

Tabelle 1. Isothiazole

Eingegangen am 9. Dezember 1959 [Z 867]

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 3073, dort auch Patentliteratur. —

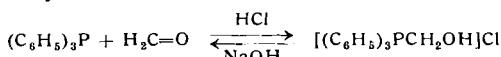
²⁾ J. Goerdeler u. J. Kandler, Chem. Ber. 92, 1679 [1959]. — ³⁾ J. Goerdeler u. A. Fincke, ebenda 89, 1033 [1956]. — ⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 341 [1903].

Umsetzung von Triphenylphosphin mit Aldehyden

Von Dr. HELLMUT HOFFMANN

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz

Bei der Darstellung von Tetra-α-hydroxy-phosphoniumsalzen nach Messinger und Engels¹⁾ aus Phosphorwasserstoff, Aldehyd und Säure findet offenbar als letzte Stufe eine Reaktion zwischen einem tert. Phosphin und einem Aldehyd statt. In Übereinstimmung hiermit bilden sich α-Hydroxy-phosphoniumsalze überraschend leicht auch bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Aldehyden und Salzsäure, z. B.



Die entstandenen Hydroxy-phosphoniumsalze zerfallen beim Zusatz von Alkali augenblicklich unter quantitativer Rückbildung von Aldehyd und Phosphin. Die Reaktion dürfte daher zur Abtrennung und evtl. analytischen Bestimmung von Aldehyden geeignet sein. Hierzu wird die Lösung der Aldehyde in Äther oder Benzol mit Triphenylphosphin versetzt und anschließend solange trockene Salzsäure eingeleitet, bis keine Fällung mehr entsteht. Die α-Hydroxy-phosphoniumsalze fallen sofort aus und können nach dem Abfiltrieren mit wäßriger Soda-Lösung zerlegt werden. Triphenylphosphin und Aldehyd trennen man am besten durch

kurzzeitiges, gelindes Erwärmen mit angeseuerter, wäßriger Formaldehyd-Lösung, wobei sich das gut lösliche Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-chlorid bildet und der freigesetzte Aldehyd abfiltriert oder ausgeäthert werden kann. Die Hydroxy-phosphoniumsalze wasserlöslicher Aldehyde können auch in wäßriger Lösung durch kurzes Erwärmen mit Triphenylphosphin und Salzsäure dargestellt und anschließend als Jodide gefällt werden. Die Überführung in Hydroxymethyl-phosphoniumsalz und dessen anschließende alkalische Zersetzung kann auch zur raschen Trennung der bei verschiedenen Umsetzungen anfallenden Phosphinoxid-Phosphingemischen verwendet werden.

Die α-Hydroxy-phosphoniumsalze sind abgesehen von der großen Alkali-Empfindlichkeit — die aus aromatischen Aldehyden gewonnenen Verbindungen können schon durch Kochen mit Wasser zerlegt werden — einigermaßen beständig. Die Hydroxy-Gruppe kann mit Essigsäure-anhydrid acetyliert bzw. mit Thionylchlorid gegen Chlor ausgetauscht werden. Beim Erwärmen von Hydroxymethyl-triphenyl-phosphonium-jodid mit Anilin (oder Dimethyl-anilin) werden p- oder o-Amino-benzyl-phosphoniumsalze gebildet.

Eingegangen am 10. Dezember 1959 [Z 860]

¹⁾ J. Messinger u. C. Engels, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 326, 2919 [1888]; vgl. auch M. Reuter u. Mitarb., DAS 1041958.

Darstellung von Perfluorvinyl-Metall-Verbindungen

Von Prof. Dr. D. SEYFERTH, Dr. K. BRÄNDLE und Dr. G. RAAB

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA

Kürzlich wurde über die Darstellung von Tetra-(perfluorvinyl)-silan¹⁾ und Di-(perfluorvinyl)-quecksilber²⁾ berichtet. Wir konnten aus Perfluorvinyl-magnesiumbromid³⁾ und Organo-zinnhalo-

geniden in Tetrahydrofuran u. a. folgende Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen darstellen:

$(C_2H_5)_3Sn-CF=CF_2$	Kp ₁₂ 66 bis 67 °C	n _D ²⁵ = 1,4392
$(n-C_4H_9)_3Sn-CF=CF_2$	Kp _{0,2} 74 °C	n _D ²⁵ = 1,4512
$(n-C_4H_9)_2Sn(CF=CF_2)_2$	Kp _{0,2} 53 °C	n _D ²⁵ = 1,4283
$(C_6H_{15})_3Sn-CF=CF_2$	Fp 68 °C	

Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische starke Bande bei 1700 bis 1720 cm⁻¹, die der Schwingungsfrequenz der C=C-Doppelbindung der an Metall gebundenen Perfluorvinyl-Gruppe zuzuordnen ist.

Beim Stehen an feuchter Luft trüben sich die Verbindungen; in einigen Fällen bildet sich ein Niederschlag. Durch wäßrigen Alkohol wird die CF₂=CF-Gruppe abgespalten, im Gegensatz zur Hydrolyse-Stabilität normaler Vinylzinn-Verbindungen. Eine Reihe von elektrophilen Reagenzien, z. B. Brom, Jod oder Halogenwasserstoff, spalten die (CF₂:CF)-Sn-Bindung. Diese Spaltungsreaktion eignet sich zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten anderer Metalle, z. B. des Perfluorvinyl-quecksilberchlorids, CF₂=CF-HgCl, und Perfluorvinyl-quecksilberbromids aus Tri-n-butyl-perfluorvinyl-zinn und den entspr. Quecksilberhalogeniden.

Die Grignard-Methode läßt sich ferner zur Darstellung von Perfluorvinyl-Derivaten des Siliciums und Germaniums anwenden. So wurden z. B. Triäthyl-perfluorvinyl-silan (Kp_{0,2} 34 °C) und Triphenyl-perfluorvinyl-german (Fp 84 °C) hergestellt.

Verfährt man nach der zur Herstellung von Vinylzinn-Verbindungen üblichen Grignard-Methode¹⁾, so betragen die Ausbeuten an Perfluorvinyl-zinn-Verbindungen 50 bis 60 %, bezogen auf das Organo-zinnhalogenid. Bessere Ausbeuten (70 bis 80 %) erhält man nach einer der Wurtz-Reaktion ähnlichen Synthese, bei der CF₂=CFBr und Zinnhalogenid in Gegenwart von Magnesium-Spänen reagieren.

Eingegangen am 18. Dezember 1959 [Z 869]

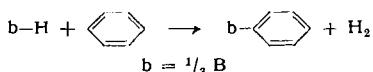
¹⁾ R. N. Sterlin, I. L. Knunyants, L. N. Pinkina u. R. D. Yatsenko, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 1492. — ²⁾ R. N. Sterlin, Li-Vei-Gan u. I. L. Knunyants, ebenda 1959, 1506. — ³⁾ I. L. Knunyants, R. N. Sterlin, R. D. Yatsenko u. L. N. Pinkina, ebenda 1958, 1345. — ⁴⁾ D. Seyferth u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 79, 515 [1957].

Bortriphenyl aus Alkyldiboran und Benzol

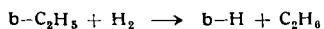
Von Dr. R. KÖSTER, Dr. K. REINERT
und Dr. KARL HEINZ MÜLLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Wird ein alkyliertes Diboran wie z. B. Tetraäthylidiboran, B₂H₆(C₂H₅)₄, zusammen mit überschüssigem Benzol im Autoklaven auf etwa 180 bis 200 °C erhitzt, so bilden sich in guten Ausbeuten Phenylbor-Verbindungen:



Der entstehende Wasserstoff hydriert dabei die Bor-Kohlenstoff-Bindungen¹⁾. Insbes. werden die gegenüber den entstandenen Phenyl-Gruppen in größerer Konzentration vorhandenen Äthyl-Gruppen am Bor als Äthan abgespalten, so daß Borwasserstoff-Verbindungen zurückgebildet werden, die dann erneut in den Phenyllierungsprozeß eingreifen.



Da auch die entstandenen Phenyl-Gruppen am Bor mit den Bor-Wasserstoff-Bindungen reagieren (Bildung höherborierter Aromaten), muß man zur Darstellung von Bortriphenyl, das D. T. Hurd²⁾ bei der Umsetzung von Diboran mit Benzol nicht isolieren konnte, mit einem großen Überschuß an Benzol (Bor-Äquivalente/Benzol 1/50 bis 1/40) arbeiten. Dann gelingt es, die b-H-Äquivalente zu etwa 30 % in Bortriphenyl umzusetzen, ohne daß Nebenprodukte in großer Menge anfallen. Das unmittelbar zu isolierende feste Reaktionsprodukt enthält bis 80 % Bortriphenyl (Fp 151 °C).

15,45 g (0,11 Mol) Tetraäthylidiboran und 305 g (3,91 Mol) absoluten Benzol werden in einem 0,5-l-Autoklaven unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 5 h auf 180 °C erhitzt, wobei der Druck bis 20 atm steigt. Nach Abkühlen und Abtrennung entstandener Gase (H₂, C₂H₆, etwas C₃H₈, Spuren CH₄ und C₄H₁₀) werden aus der schwach gelben Reaktionsmischung Benzol, Bortriäthyl und Äthyldiborane abdestilliert. Der Rückstand (etwa 8 g) kristallisiert unmittelbar danach (Fp 120 °C bis 130 °C; zur Analyse vgl. ³⁾). Anschließende Destillation unter verminderter Druck gibt 6,5 g Bortriphenyl.

Auch Alkyldiborane mit längeren Alkyresten sind für derartige Umsetzungen geeignet. Die Darstellung von Bortriphenyl gelingt

ebenfalls aus Bortrialkylen und Wasserstoff¹⁾ oder zusammen mit N-Triäthylborazan H₃B-N(C₂H₅)₃ in Gegenwart von Benzol. Die Ausbeuten sind allerdings meist schlechter.

Eingegangen am 21. Dezember 1959 [Z 865]

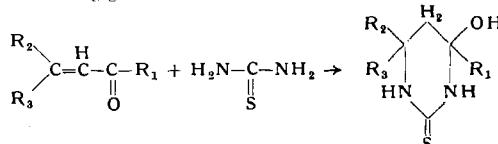
¹⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956]. — ²⁾ D. T. Hurd, J. Amer. chem. Soc. 70, 2053 [1948]. — ³⁾ G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert u. P. Raff, Liebigs Ann. Chem. 563, 120 [1949].

Einfache Darstellung von Pyrimidin-Derivaten

Von Dr. R. ZIMMERMANN, Dr. B. BRÄHLER
und H. HOTZE¹⁾

Allgemeine Organische Laboratorien
der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Wir fanden, daß bei der Umsetzung von α,β -ungesättigten Ketonen oder β -Oxyketonen mit Thioharnstoff in Gegenwart von Alkalialkoholaten in einfacher Weise in 4- und 6-Stellung substituierte 2-Thiono-4-hydroxy-hexahydropyrimidine²⁾ gemäß folgender Gleichung gebildet werden:



Im Falle der β -Oxyketone wird außerdem ein Mol Wasser abgespalten.

R ₁	R ₂	R ₃	umkristallisiert aus	Fp °C	Ausb. %
CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -	Isopropanol	247–248	79
CH ₃ -	H	H	Isopropanol	151–152	34
C_6H_5-	H	C_6H_5-	Isopropanol	179–180	68
CH ₃ -	H	C_6H_5-	Isopropanol	193–194	92
CH ₃ -	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$	Aceton/Chloroform	176	37,5
C_6H_5-	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4-$	Benzol/Aceton 1:1	273–274	70
C_6H_5-	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4-$	Isopropanol	158–159	19

2-Thiono-4-hydroxy-4,6,6-trimethyl-hexahydropyrimidin:

Eine Mischung von 30 g Mesityloxyd, 23 g Thioharnstoff und 75 cm³ Methanol, in dem 1,5 g Natrium gelöst sind, wird unter Röhren 1/4 h auf dem Wasserbad erwärmt. Im Anschluß erhitzt man etwa 45 min zum Sieden. Nach dem Erkalten wird der ausgefallene weiße Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 42 g; Fp 247–248 °C (aus Isopropanol).

Eingegangen am 22. Dezember 1959 [Z 866]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ DAS 1065849 vom 24. 9. 1959, Chemische Werke Albert, Erf.: R. Zimmermann, B. Brähler und H. Hotze. Dort nähere präparative Angaben.

Darstellung und Eigenschaften von Monochlorstannan

Von Dr. E. AMBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Umsetzung äquimolekularer Mengen Stannan und Chlorwasserstoff konnte nach:



erstmals ein teilhalogeniertes Stannan, das Monochlorstannan dargestellt werden. Im Gegensatz zur Darstellung teilhalogenierter Silane und Germane gelingt die Umsetzung ohne Katalysator. Zusatz von Aluminiumchlorid beschleunigt die Reaktion, doch werden dabei höher chlorierte Stannane gebildet. Die Bildungstemperatur liegt tiefer als beim Silan und German, sie ordnet sich gut in die Reihe ein: SiH₃Cl (+ 200 °C)¹⁾, GeH₃Cl (+ 20 °C)²⁾ und SnH₃Cl (-70 °C).

Monochlorstannan ist eine farblose, bei Zimmertemperatur sich zersetzende Flüssigkeit. Für die Tensionen im Bereich zwischen